

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-158714

(43)Date of publication of application : 14.07.1987

(51)Int.Cl.

C08G 59/20
C08G 59/50
// B05D 7/14
B05D 7/24
C09D 3/58
C09J 3/16

(21)Application number : 61-001177

(71)Applicant : DAINIPPON SHIKIZAI KOGYO KK

(22)Date of filing : 07.01.1986

(72)Inventor : MATSUURA NOBUYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND ITS APPLICATION FOR CORROSION PREVENTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled two-pack underwater-applicable composition excellent in adhesion, flexibility and corrosion prevention, by using a specified epoxy resin component and a specified curing agent and previously adding a specified additive component and a polyphosphate to at least either the epoxy resin or the curing agent.

CONSTITUTION: A two-pack epoxy resin composition comprising an epoxy resin component (A) mainly consisting of a modified epoxy resin prepared by reacting a terminal thiol group-containing long-chain aliphatic polysulfite compound with an epoxy resin and a curing agent component (B) mainly consisting of a difficultly water-soluble liquid polyamine compound having at least 1.5 prim. amino groups and/or sec. amino groups per molecule on the average, wherein at least either component A or component B contains an additive component (C) selected from among a dimer acid, a liquid rubber having two carboxyl groups, and a mixture of a polyoxyalkylene alkylaryl ether with an amine salt of an aliphatic carboxylic acid and a polyphosphate (D).

DERWENT-ACC-NO: 1987-233022

DERWENT-WEEK: 199340

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsns. used for anticorrosion treatment
comprise poly:sulphide modified epoxy! resins, low mol.
wt. poly:amine hardeners liq. rubbers contg. carboxylic
gps.

INVENTOR: MATSUURA N

PATENT-ASSIGNEE: DAINIHON SHIKIZAI K[DAINN]

PRIORITY-DATA: 1986JP-001177 (January 7, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 62158714 A	July 14, 1987	JA
JP 93066404 B	September 21, 1993	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 62158714A	N/A	1986JP-001177	January 7, 1986
JP 93066404B	Based on	1986JP-001177	January 7, 1986

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	B05D7/24	20060101
CIPS	B05D7/14	20060101
CIPS	C08G59/00	20060101
CIPS	C08G59/14	20060101
CIPS	C08G59/20	20060101
CIPS	C08G59/30	20060101
CIPS	C08G59/50	20060101
CIPS	C08K5/51	20060101
CIPS	C08L63/00	20060101
CIPS	C09D163/00	20060101
CIPS	C09D5/08	20060101
CIPS	C09J163/00	20060101
CIPS	C09K3/10	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62158714 A

BASIC-ABSTRACT:

Two component mixing type epoxy resin compsns. comprise (A) an epoxy resin component comprising mainly polysulphide-modified epoxy resins obtd. by reacting long chain aliphatic polysulphide cpds. contg. thiol gp. at the end of mol. with epoxy resins and (B) a hardener component comprising mainly water-low soluble liq. polyamine cpds. contg. on the average more than 1.5 prim. and/or sec. amino gp. per mol. under the condition that (c) at least one mixing agent selected from dimer acids, liq. rubbers contg. at least two carboxylic acid gps. in one mol. and mixt. of polyoxyalkylenealkylaryl ethers and amine salts of aliphatic carboxylic acids and (D) polyphosphates are added to at least one of (A) and (B).

(D) pref. includes Al and/or Zn salt of polyphosphoric acid. A ratio of active hydrogen of (B)/epoxy gp. of (A) is 0.8-1.5. In an example, the prepn. of polysulphide-modified epoxy resin comprises 54 pts.wt. of bisphenol A diglycidyl ether type epoxy resin (epoxy equiv. 185, viscosity 13,000 cp./25 deg.C), 6 pts.wt. of butylglycidyl ether and 40 pts.wt. of thiol gp. end

polysulphide average mol.wt. 1000, viscosity 1100 cp./25 deg.C SH- content 6.5% were charged in an oven, heated to 90 deg.C and mixed with 0.03 parts wt. of a 2,4,6-tri(dimethyl-aminomethyl) phenol with stirring, held at 90 deg.C and reacted with stirring for 3 hrs.

USE/ADVANTAGE - The epoxy resin compsns. are useful as paints, adhesives or sealants and are applied under water press. or in a stream of water. They have good adhesive property, flexibility and anticorrosive property.

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION ANTICORROSIVE TREAT COMPRISE POLY SULPHIDE MODIFIED LOW MOLECULAR WEIGHT AMINE HARDEN LIQUID RUBBER CONTAIN CARBOXYLIC GROUP

ADDL-INDEXING-TERMS:
POLY OXY ALKYLENE ALKYL ARYL ETHER

DERWENT-CLASS: A21 A81 A82 G02 G03 G04 P42

CPI-CODES: A05-A01E3; A05-A01E4; A05-J05; A08-D02; A08-D03; A08-M10; A10-E08A; A10-E08C; A12-A05; A12-A05C; A12-B01; A12-B01L; G02-A02B; G02-A02G; G03-B02E; G03-B02E2; G04-B02;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0013 0034 0035 0037 0069 0183 0203 0204 0218 0222 0224 0226 1279 1280 1282 1373 1581 1601 2002 2014 2020 2022 2198 2207 2285 2286 2294 2295 2299 2300 2302 2319 2493 2511 2564 2585 2607 2628 2682 2686 2718 2792 3183 3252 3293

Multipunch Codes: 02& 028 032 040 05- 06- 075 08- 10- 147 148 15- 157 199 20- 220 221 226 228 231 240 250 273 299 31- 311 335 336 341 342 359 400 44& 47& 473 475 477 48- 51- 512 52& 54& 541 545 546 551 560 566 575 583 589 597 600 609 656 688 720 724 725

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1987-098635

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1987-174151

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-158714

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④公開 昭和62年(1987)7月14日
C 08 G 59/20	NHR	A-6561-4J	
59/50	NJR	B-6561-4J	
// B 05 D 7/14		N-7258-4F	
7/24	3 0 2	U-7258-4F	
C 09 D 3/58	P J Q	6516-4J	
C 09 J 3/16	J F N	7102-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑬発明の名称 エポキシ樹脂組成物および防食施工方法

⑭特 願 昭61-1177

⑮出 願 昭61(1986)1月7日

⑯発 明 者 松 浦 信 之 茨城県猿島郡三和町大和田瀬崎1778番地 大日本色材工業株式会社三和工場内

⑰出 願 人 大日本色材工業株式会社 東京都千代田区神田神保町3丁目7番1号

⑱代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

エポキシ樹脂組成物および防食施工方法

2 特許請求の範囲

- (1) 分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるポリサルファイド変性エポキシ樹脂を主成分としたエポキシ樹脂成分(A)と、第1級および/または第2級アミノ基を1分子あたり平均1.5個以上を有する水難溶性の液状ポリアミン化合物を主成分とした硬化剤成分(B)とからなり、かつ成分(A)および成分(B)の少くとも一方に、ダイマー酸(C-1)、1分子中に少なくとも2個のカルボン酸基を有する液状ゴム(C-2)、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルと脂肪族カルボン酸のアミン塩との混合物(C-3)から選ばれた少くとも1種の混和剤成分(C)およびポリリン酸塩(D)を含有させたことを特徴とする2液混合型のエポキシ樹脂組成物。

脂 組 成 物。

- (2) ポリリン酸塩(D)が、ポリリン酸のアルミニウムおよび/または亜鉛塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。
- (3) ポリサルファイド変性エポキシ樹脂が、分子量400~10000のポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂とを、チオール基/エポキシ基の比を0.1~0.8として反応させることにより得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- (4) エポキシ樹脂成分(A)のエポキシ基と、硬化剤成分のアミノ基の活性水素との比(活性水素/エポキシ基)が0.8~1.5であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。
- (5) エポキシ樹脂成分(A)と硬化剤成分(B)の合計量に対し、混和剤成分(C)およびポリリン

ン酸塩(D)をそれぞれ \sim の多含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

- (8) 分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるポリサルファイド変性エポキシ樹脂を主成分としたエポキシ樹脂成分(A)、第1級および/または第2級アミノ基を1分子あたり平均1.5個以上を有する水難溶性の液状ポリアミン化合物またはその誘導体を主成分とした硬化剤成分(B)、ダイマー酸(C-1)、1分子中に少なくとも2個のカルボン酸基を有する液状ゴム(C-2)、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルと脂肪族カルボン酸のアミン塩との混合物(C-3)から選ばれた少なくとも1種の混和剤成分(C)、およびポリリン酸塩(D)から成る2液混合型のエポキシ樹脂組成物を水中で対象物に適用することを特徴とする防食施工方法。

の開発利用が活発化し、港湾施設、護岸設備、海上橋、洋上プラットホーム等の海洋構造物が多数建設されている。一般に海洋構造物は、陸上構造物に比較して著しく厳しい腐食環境下にあり、しかも通常の保守管理を実施しにくいため、長期間の防食性能を保証しうる防食システムが必要である。

一方、エポキシ樹脂は接着性、耐水性、耐薬品性、機械的特性、電気的特性などが優れているため、各種の塗料、接着剤、シーリング材、ライニング材などとして広く使用されてきた。特に土木建築分野においては、水の存在下や湿潤条件下が一般的な作業条件となるため、このような条件下でも使用できる材料が望まれ、水中硬化性エポキシ樹脂組成物が種々開発されてきた。しかしながら、このような水中硬化性エポキシ樹脂組成物は、一般に親水性の水中硬化性硬化剤を使用しているため、硬化剤が水中に溶出するという環境汚染の問題がある。また、このような水中硬化性エポキシ樹脂組成物は、

(7) 対象物が鋼製の海洋構造物であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の防食施工方法。

(8) エポキシ樹脂組成物が有機溶剤を実質的に含有しないものであることを特徴とする特許請求の範囲第4項または第7項記載の防食施工方法。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は2液混合型のエポキシ樹脂組成物およびこれを用いる防食施工方法に関し、詳しくは水中または湿潤条件下、とくに各種海洋構造物の水中部、干満帯および飛沫帯のような水流や水圧のあるような条件下でも、塗料、接着剤、シーリング材などとして有効に使用できる接着性、柔軟性、防食性に優れた2液混合型の水中施工作業可能なエポキシ樹脂組成物に関するものである。

<従来の技術>

近年、海洋資源、海洋エネルギー、海洋空間

静水中や単なる湿潤条件下では、比較的作業性、接着性もよく使用可能であるが、海洋構造物における水中部、水位の変動、潮の干満のある、干満部や海水飛沫にさらされる飛沫帯のような水流や水圧があるような場所では十分な作業を行うことができず、作業中または硬化中に、水力によつて剝離したり、流出したりあるいは部分的に溶けてばらばらになつてしまうという欠点があつた。

さらに、たとえ施工が良好に行な^われた場合でも、硬化膜が硬いため、波浪や浮遊物、船舶などの衝突等による衝撃により引きおこされる構造物の歪み、変形などに追従できず、ごく短期間のうちに傷つき、剝離、発錆などのトラブルが発生するという問題がある。このため、樹脂組成物に柔軟性を付与する試みが種々なされてきた。例えば、各種の可塑剤や可塑性付与剤の添加、柔軟性を有するプラスチックまたはゴム類の混入、水酸基、カルボン酸基、イソシアネート基のような反応性に富む官能基を有する

モノマーやプレポリマー類とエポキシ樹脂を反応させて得られる変性エポキシ樹脂を単独または未変性のエポキシ樹脂と混合して使用方法等が提唱されている。しかし、これらの方法では、十分な柔軟性が得られない、あるいは経時変化によつて徐々に柔軟性が失われてくるなどの問題があつた。また、変性による柔軟性付与では、エポキシ樹脂の粘度が著しく高くなり、作業性が不良となつたり、耐水性が低下するなどの問題もある。

さらに、上記のような突発的な事故のほかにも、長期にわたる海水自体および、海水中に放流される工場廃水、生活廃水等の汚染物質（酸、アルカリ、塩類など）による腐食、劣化などの問題もあり、樹脂組成物の防食性能が高いことが要求されている。

<本発明が解決しようとする問題点>

上記したところから明らかなように、今日、特に要望されているのは、海洋構造物に対する施工性、特に海水中での施工性がよく、かつ機

械的強度が大きく、しかも防食性に富む塗膜を与えるエポキシ樹脂組成物である。

本発明者は、末端にチオール基を有するポリサルファイドで変性したエポキシ樹脂と、ポリアミンとからなる2液混合型のエポキシ樹脂組成物に、ポリリン酸塩とエポキシ樹脂組成物の対象物に対する初期接着性を高めるための特殊な混和剤とを配合したものが、所期の目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるポリサルファイド変性エポキシ樹脂を主成分としたエポキシ樹脂成分(A)と、第1級および/または第2級アミノ基を1分子あたり平均1.5個以上を有する水難溶性の液状ポリアミン化合物を主成分とした硬化剤成分(B)とからなり、かつ成分(A)および成分(B)の少くとも一方に、ダイマー酸(C-1)、1分子中に少なくとも2個のカルボン酸基を有する液状ゴム(C-2)、ポリオキシ

アルキレンアルキルアリアルエーテルと脂肪族カルボン酸のアミン塩との混合物(C-3)から選ばれた少くとも1種の混和剤成分(C)およびポリリン酸塩(D)を含有させたことを特徴とする2液混合型のエポキシ樹脂組成物、およびこれを水中で対象物に適用する海洋構造物の防食施工方法である。

本発明について更に詳細に説明するに、本発明に係る組成物の成分の一つであるポリサルファイド変性エポキシ樹脂の原料である分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイド化合物としては、例えば下記の如きものが用いられる。

- (1) ホルムアルデヒド-ジクロルメチラール、ホルムアルデヒド-β-ジクロルジエチルアセタール、ホルムアルデヒド-クロルメチル-β-クロルエチルアセタール、アセトアルデヒド-ジクロルメチラール、アセトアルデヒド-β-ジクロルジエチルアセタールのような二塩素化アセタール類と四硫化ナトリ

ウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物

- (2) 1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパン、1,3-ジクロルプロパンのような二塩素化パラフィン類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物
- (3) 1,1'-ジクロルジメチルエーテル、2,2'-ジクロルジエチルエーテル、ノ-クロルメチル-2-クロルエチルエーテルのような二塩素化エーテル類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物
- (4) ブタジエン、イソプレンのようなジオレフィン類とエチレンジチオグリコール、プロピレンジチオグリコールのようなジメルカプタン化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物
- (5) ジメルカプタン化合物の酸化によつて得られるポリサルファイド化合物

(6) このようにして得られるポリサルファイド化合物の混合物あるいは共反応によつて得られるポリサルファイド化合物

ポリサルファイド化合物の分子量は300~20000、特に400~10000の範囲にあることが好ましい。

ポリサルファイド変性エポキシ樹脂のもう一方の原料であるエポキシ樹脂としては、通常は1分子あたり1.7個以上のエポキシ基を有するポリエポキシドが用いられる。例えば、ビスフエノールAやビスフエノールFなどのビスフエノール類とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、水添ビスフエノールAなどの水添ビスフエノール類とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂などが好ましい例として挙げられる。その他の有用なポリエポキシドとしては、(1)ノボラック樹脂やそれと類似のポリフエノール類のポリグリシジルエーテル、(2)エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アル

シ、4級アミン塩、イミダゾール化合物、リン酸または亜リン酸エステル、アルカリ金属、炭酸アルカリ、ルイス酸等の化合物が使用される。

変性反応に際してのポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂の混合比率は、チオール基/エポキシ基の比が0.05~0.95、好ましくは0.1~0.8の範囲であることが望ましい。0.95を超えると反応物は固化またはゲル化してしまい、エポキシ基の数が著しく少ないポリサルファイド変性エポキシ樹脂となる。このような変性物をエポキシ成分とする樹脂組成物は、水中で施工した場合に十分な硬化が困難である。また混合比率が0.05未満では、必要な柔軟性を得ることができない。最終的なチオール成分量がこの範囲内であれば、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂に未変性エポキシ樹脂を混合使用することもできる。さらに所望ならばウレタン変性エポキシ樹脂やシリコン変性エポキシ樹脂等を混合使用することもできる。

本発明でいう第1級および/または第2級ア

コールのポリグリシジルエーテル、(3)フタル酸や水添フタル酸のようなジカルボン酸のグリシジルエステル、(4)グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートのようなエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体類の共重合体、(5)ポリブタジエン等ジオレフィン重合体のエポキシ化物などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は2種以上混合して使用してもよい。これらのエポキシ樹脂の中でも、特に粘度が1000ポイズ以下の室温で液状のものが好ましいが、室温で固形状のものであつても、反応性ないしは非反応性の希釈剤に溶解して室温において流動状態で取扱えるものならば何らさしつかえない。

分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイド化合物によるエポキシ樹脂の変性反応は、無触媒または触媒添加のもとに、両者の混合物を常温~150℃の温度、好ましくは50~150℃に加温して攪拌することにより容易に達成される。触媒としては、3級アミ

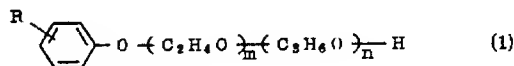
ミノ基を1分子あたり平均1.5個以上有する水離溶性の液状ポリアミン化合物(B)とは、水に対する溶解度が常温で3%以下(水/100ccあたり)のもので例えば水分子と置換性のあるフェニレンジアミン、m-トリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ハイカーATBN(商品名、宇部興産社製品)で代表されるような両末端ジアミンである各種液状ゴムなどのエポキシ樹脂用硬化剤類があげられる。また、上記に例示したポリアミン化合物及び水易溶性のエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ビス-(ヘキサメチレン)トリアミン等のポリアルキレンポリアミン、m-キシリレンジアミンのように芳香環を有する脂肪族ポリアミンとブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルのようなモノエポキシ化合物ビスフエノール型エポキシ樹脂のようなジ-ポリエポキシ化合物と

の反応によつて生成されるアミンアダクトも有用な水難溶性ポリアミン化合物である。

なお、上述のポリアミン化合物中にはモノアミン化合物が一部含まれていてもよい。例えば芳香族ジアミンをアクリル酸、メタクリル酸、リノール酸、リシノール酸等の不飽和モノカルボン酸で一部アミド化したものも用いられる。さらに常温硬化用硬化剤として公知の脂肪族ポリアミンや脂環式ポリアミン、さらには3級アミンに代表される各種硬化促進剤も、水難溶性を損わない範囲で併用することができる。硬化剤成分(B)は、1級または2級アミノ基を有するアミン化合物が、1分子当たり平均して1.5個以上のこれらのアミノ基を有していればよい。

水難溶性ポリアミン化合物^{または}とび水難溶性ポリアミン化合物と上述のような他のエポキシ樹脂用硬化剤等とからなる硬化剤成分(B)は、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を主成分としたエポキシ樹脂成分(A)のエポキシ基ノ当量あたり、アミン化合物のアミノ基の活性水素が通

のダイマー酸を主成分として含む重合脂肪酸も使用できる。一分子中に2個以上のカルボン酸基を有する液状ゴム(C-2)としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジエン化合物のホモポリマー、またはスチレン、アクリロニトリル等のジエン化合物と共重合可能なモノマーを共重合したコポリマーの分子内または分子末端にカルボン酸基を2個以上有するもので常温で液状であれば、どのようなものでも使用できるが、CTB(カルボン酸末端ポリブタジエン)、CTBN(カルボン酸末端ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー)と称されるものが好ましく使用される。ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルと脂肪族カルボン酸のアミン塩との混合物(C-3)としては、一般式



(式中Rは炭素数1~12のアルキル基を表

常0.5~2.5当量、好ましくは0.8~1.5当量となる範囲で使用する。使用量が0.5当量未満では、組成物が十分硬化せず、所期の目的を達成できない。また、2.5当量をこえると一応硬化した状態にはなるが、硬化物はきわめてもろく、機械的物性が著しく低いものとなり、かつ吸水性も大きくなり不都合を生じる。

本発明に係る組成物の混和剤成分であるダイマー酸(C-1)、一分子中に少なくとも2個のカルボン酸基を有する液状ゴム(C-2)またはポリオキシアルキレン^{アリアル}アルキルアリアルエーテルと脂肪族カルボン酸のアミン塩との混合物(C-3)は、海洋構造物素地に対する初期接着性を高めて、波浪の剝離力に対する抵抗性を高める目的で配合するものである。ダイマー酸(C-1)はリノール酸またはリノレイン酸をディールスアルダー反応により二量化して得られる炭素数36の化合物であり、リノール酸、リノレイン酸含有量の高いトール油脂脂肪酸などの不飽和脂肪酸を重合させた、炭素数36

わし、m、nは0または1以上の整数でm、nは同時に0ではない)

で表わされるポリオキシアルキレン^{アリアル}アリアルエーテルと、

一般式



(式中、R₁、R₂は水素原子または炭素数1~12のアルキル基、R₃は炭素数1~24のアルキル基を表わし、Xは炭素数1~20の飽和モノカルボン酸を表わす。)

で表わされる脂肪族カルボン酸のアミン塩との混合物が用いられる。このものは例えば機械・金属洗浄剤、防錆油添加剤として市販されている。代表的な市販品としては、吉村油化学工業のクリンク(商品名)があげられる。ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルとカルボン酸のアミン塩との混合比率はモル比で通常1:9~9:1の範囲であり、1:1程度が好

ましい。また分子量は通常200~1000の範囲である。

これらの混和剤成分は、単独で用いてもよく、また混合して用いてもよい。その使用量は、エポキシ樹脂成分(A)と硬化剤成分(B)との合計量あたり重量で、0.5~20%の範囲、好ましくは1~10%の範囲である。使用量が0.5%未満では海洋構造物に対する初期接着力が低すぎて、波浪の剝離力に対する抵抗性が十分発揮されない。また使用量が20%を超えると、初期接着力はあるが、エポキシ樹脂組成物の硬化性が低くなり、硬化物の物性も劣つたものとなり、本来の目的である海洋構造物の防食効果が十分に発揮できない。

ポリリン酸塩(D)としてはリン酸塩を加熱脱水して生成されるトリポリリン酸塩、トリポリリン酸一水素塩、トリポリリン酸二水素塩等の脱水リン酸塩があげられ、好ましくはアルミニウム塩または亜鉛塩が用いられる。所望ならばこれらを併用してもよい。ポリリン酸塩は防錆

ラスビーズ、ガラス短繊維、金属粉等の充填剤、補強剤、体質顔料、着色染料、撹拌剤、沈澱防止剤、タレ防止剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、キレート剤、消泡剤、色分け防止剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴムなどを配合することが可能である。

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂成分(A)と硬化剤成分(B)とよりなる2液混合型である。混和剤成分(C)およびポリリン酸塩(D)は、適宜いずれか一方の成分ないしは双方の成分に混合しておくことができる。もちろん所望ならば各成分を使用時に混合してもよい。

かくして得られる本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、刷毛またはローラー、コテ、アプリケーションにより水中で被塗物に塗装する方法、ゴムやプラスチック材料よりなり、被防食面の形状に即応した形状またはシート状に成形された防食材に塗布し、当該防食材を水中において

顔料としてエポキシ樹脂組成物に含有させたもので、従来から使用されている鉛系、鉄系、クロム系等のものに比べて、無害性であり、防食性に優れるという特徴があり、かつ施工時に水に溶けにくく、また、もし溶け出した場合にも、環境を汚染することがない。

ポリリン酸塩の使用量は、エポキシ樹脂成分(A)と硬化剤成分(B)の合計量あたり重量で0.5~20%の範囲、好ましくは1~10%の範囲で使用することが望しい。使用量が0.5%未満では防錆性能が十分発現しない。また20%より多く使用した場合には、防錆力はきわめて高くなるが、硬化後のエポキシ樹脂組成物の物性が低下するため好ましくない。

本発明のエポキシ樹脂組成物は前記のA~D成分を主要成分としているが、これらの成分以外にも所望により反応性希釈剤および非反応性希釈剤の名称で知られる種々の有機化合物、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、アスベスト、酸化チタン、カーボンブラック、カ

被防食面に接着する方法、各種不織布、フアブリック類に含浸せしめて被防食面に巻き付ける方法、被防食面をFRPやゴム、プラスチックでつつみ込み被防食面との間隙に注入する方法、いわゆるウェットハンド方式でパッチングする方法等種々の方法で施工可能であり、水流や水圧のある水中や湿潤条件下でも塗料、接着剤、シーリング材・ライニング材などの材料として有効に利用できる利点がある。もちろん、陸上構造物のような非湿潤条件下でもきわめて良好な作業性、密着性を示す防食材料として利用可能である。

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、水中で使用する場合には、環境を汚染しないように実質的に有機溶剤で希釈することなしに用いられるが、陸上で使用する場合には適当な溶剤で希釈して更に取扱性性のすぐれたものとして用いることもできる。

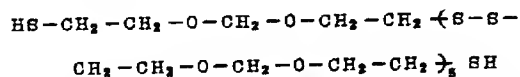
以下に実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの

実施例のみに限定されるものではない。

なお実施例中の「部」または「%」は特にことわらない限りは重量基準によるものである。

実施例ノ

ビスフエノール A のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 / 85、粘度 / 3000 cps / 25℃、大日本色材工業 (株) 製 エポリー P E - 10) 54 部、ブチルグリシジルエーテル 6 部、下記構造式を有するチオール基末端ポリサルファイド



(平均分子量 / 1000、粘度 / 100 cps / 25℃、SH 含有率 4.5%、東レチオコール (株) 製 チオコール LP-3) 40 部を反応釜に仕込み、90℃まで昇温し、撹拌しながら 2,4,6-トリ (ジメチルアミノメチル) フェノール 0.03 部を添加した。反応温度を 90℃に保持し、撹拌しながら 3 時間反応を続けた結果、粘度 / 70 ポイズ / 25℃エポキシ当量 452 の黄褐色透

(2) クロスハッチ耐腐蝕性

硬化後の塗膜にカミソリの刃で鋼板面にまで達する X 字状の切り込みを入れ、40℃に加熱した新鮮な海水中に 1 ヶ月浸漬し、錆の発生および X 字状切り込み部からの錆の進行状況を観察した。

(3) 接着力

海水中で軟鋼板同士を接着して、そのまま 23℃、7 日間硬化したのち、5 mm / 分の試験速度で接着力を試験した。

(4) 引張破断伸度、シヨアー D 硬度

海水中で注型、硬化 (23℃、7 日間) したダンベル型試験片を使用して試験した。試験速度は 5 mm / 分。

(5) その他の試験は塗料の一般的な試験方法に準じた。

比較例ノ〜3

実施例ノにおいて、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を、未変性エポキシ樹脂またはウレタン変性エポキシ樹脂に、替えたほかは実施例

明液状のポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

ここで得られたポリサルファイド変性エポキシ樹脂に、第ノ表の主剤成分の欄に示す配合割合でその他の成分を配合し、3 本ロールミルで混練混合して主剤を調整した。同様に第ノ表の硬化剤成分の欄に示す配合により、3 本ロールミルで硬化剤を調整した。この主剤、硬化剤を所定の重量比で十分混合し、海水中でサンディングした鋼板上に、海水中でアプリケーションにより 150 μ の膜厚で塗布し、海水中に浸漬したまま、23℃で 7 日間硬化させた。試験方法は、

(1) 耐パンチング性

海水中で鋼板に塗布した直後に、海水の液面近くをデイズルバーで高速撹拌して、強い水流と飛沫を発生させ、鋼板からの塗膜のはがれの有無 (すなわち、初期接着性の良否) を観察した。

と同じにした配合、および、ポリオキシアリキレンアルキルアリアルエーテルと脂肪族カルボン酸のアミン塩混合物を除いて、親水性ポリアミドアミンを使用した配合を実施例と同様の方法で作成し、試験を行つた。試験結果を第ノ表に示す。

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
主 剤	ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	52	—	—	—
	PE-10*1	18	70	18	70
	EPU-11*2	—	—	52	—
	フェニルグリシジルエーテル	3	3	3	3
	K-ホワイト#82*3	10	10	10	10
	酸化チタン	10	10	10	10
	ベントナイト	3	3	3	3
	アエロジル	3	3	3	3
	分散・消泡用添加剤	0.4	0.4	0.4	0.4
	KBM-403*4	0.6	0.6	0.6	0.6
硬 化 剤	フジキュア-#5000*5	45	45	45	45
	PH-51*6	6	6	6	6
	クリンクK-150*7	10	10	10	—
	トーマイド#225X*8	—	—	—	10
	タルク	20	20	20	20
	沈降性硫酸バリウム	14	14	14	14
	疎水性シリカ	5	5	5	5

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
試 験 結 果	主剤/硬化剤 配合比 (重量比)	100/50	100/85	100/70	100/70
	混合時粘度 (25℃、ポイズ)	750	720	830	790
	水中塗布性	きわめて良好	良好	良好	溶出あり
	耐パンチング性	きわめて良好	良好	若干はがれあり	はがれあり
	ゴバン目試験	100/100	0/100	10/100	0/100
	耐屈曲性 (3mmφ、180°折り曲げ)	異常なし	亀裂あり	剝離あり	剝離
	デュポン衝撃 (1/2"インチφ、kg-cm)	>50	5	10	5
	シヨア-D硬度	48	79	63	65
	引張破断伸度 (%)	52	3	22	4
	接着力 (引張剪断、kg/cm)	50	74	38	48
	" (垂直引張、kg/cm)	66	32	19	15
	クロスハッチ耐発錆性	きわめて良好	若干錆進行	錆の進行・点錆あり	錆の進行・点錆あり

*1/ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

大日本色材工業㈱製 粘度 137 ポイズ
(25℃)

エポキシ当量 188

*2 ウレタン変性エポキシ樹脂

旭電化工業㈱製 粘度 175 ポイズ
(25℃)

エポキシ当量 310

*3 トリポリリン酸二水素アルミニウム

帝国化工㈱製

*4 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

信越化学工業㈱製

*5 m-キシリレンジアミンベースの変性アミドアミン硬化剤

富士化成工業㈱製 粘度 12 ポイズ
(25℃)

アミン価 370

*6 m-キシリレンジアミンベースのマンニツヒタイプ硬化剤

大日本色材工業㈱製 粘度 20 ポイズ
(25℃)

アミン価 360

*7 ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルと飽和脂肪族モノカルボン酸のアミン塩との混合物

吉村油化学㈱製

*8 ダイマー酸ベースのポリアミドアミン硬化剤(親水性タイプ)

富士化成工業㈱製 粘度 94 ポイズ
(40℃)

アミン価 315

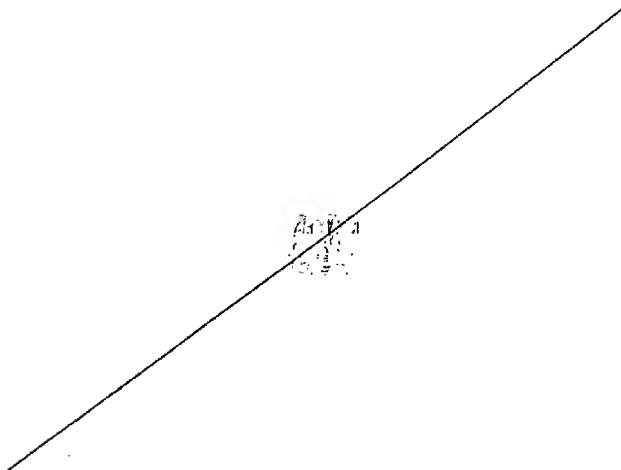
実施例 2~4、比較例 4~5

実施例 1 で合成したポリサルファイド変性エポキシ樹脂を用いて、実施例 1 と同様の方法により第 2 表の主剤成分の欄に示す配合の主剤と硬化剤成分に示す配合の硬化剤を調整し、実施例 1 と同様の試験を行った。

実施例 5

実施例 1~3 の組成物、および比較例 3~5

の組成物を用いて、港湾施設の老朽鋼矢板の再防食施工試験を行った。水中サンドブラストにより鋼矢板に付着した海藻生物と錆を除去した面に、フレーム処理したポリオレフィン系樹脂シートに陸上で組成物で塗布したシートを海中ではり付けた結果、比較例の組成物は硬化するまでにシートが剥げ落ちた。実施例の組成物では良好な接着が達成され、3ヶ月経過後も何ら問題なかった。



第 2 表

		実施例 2	実施例 3	比較例 4	実施例 4	比較例 5
主 剤	ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	40	40	40	30	30
	PE-10	23	23	23	20	20
	フェニルグリシジルエーテル	2.5	2.5	2.5	—	—
	ダイマー酸	—	—	—	10	—
	K-ホワイト82	9	9	9	9	9
	カオリンクレー	—	—	—	30	40
	タルク	24.5	24.5	24.5	—	—
	アエロジル	0.5	0.5	0.5	—	—
	KBM-403	0.5	0.5	0.5	1	1
硬 化 剤	フジキュア-#5000	35	35	35	—	—
	フジキュア-#5405*9	—	—	—	25	25
	サーウエットR*10	28	28	28	25	25
	トーマイト#225X	—	—	12	—	—
	クリンクR-150	5	5	—	—	—
	ダイマー酸	1.2	—	—	—	—
	ニツポールDN-601*11	—	12	—	—	—
	カオリンクレー	—	—	—	45	45
	タルク	19	19	19	—	—
	酸化チタン	—	—	—	5	5
	アエロジル	1	1	1	—	—

		実施例 2	実施例 3	比較例 4	実施例 4	比較例 5
試 験 結 果	主剤/硬化剤配合比 (重量比)	100/50	100/50	100/50	100/66	100/66
	混合時粘度 (25℃、ポイズ)	550	610	590	700	1270
	水中塗布性	きわめて良好	きわめて良好	良好	きわめて良好	良好
	耐パンチング性	きわめて良好	良好	若干はがれあり	きわめて良好	はがれあり
	ゴバン目試験	100/100	100/100	20/100	100/100	70/100
	耐屈曲性 (3mmφ、180°折り曲げ)	異常なし	異常なし	若干剝離あり	異常なし	亀裂あり
	デュポン衝撃 (1/2 インチφ、kg-cm)	45	30	15	45	20
	シヨアード硬質	44	43	39	45	63
	引張破断伸度 (%)	60	58	40	36	7
	接着力 (引張剪断、kg/cm)	38	24	26	45	68
	“ (垂直引張、kg/cm)	39	20	18	43	45
	クロスハッチ耐発錆性	良好	良好	わずかに錆の進行あり	良好	点錆あり

*9 ｵｰｷｼﾘﾚﾝｼﾞｱﾐﾝﾍﾞｰｽのｱﾀｸﾄ硬化剤

葛士化成工業(株)製 粘度 75ポイズ
(25℃)

アミン価 396

*10 水不溶性ポリアミン硬化剤

三菱油化(株)製 粘度 50ポイズ
(25℃)

アミン価 180

*11 カルボキシル基含有液状ニトリルゴム(NBR)

日本ゼオン(株)製

特許出願人 大日本色材工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほかノ名